Die Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation, insbesondere von Stoffen mit frei drehbaren Gruppen

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Lothar Meyer
aus Breslau

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
Leipzig 1930

*20355

Referent: Prof. Dr. A. Eucken
Korreferent: Prof. Dr. F. Straus
Tag der mündlichen Prüfung: 22. März 1930

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Diese Arbeit erschien in der „Zeitschrift für physikalische Chemie“,
Abteilung B, Band 8, Seite 27—54. 1930.

Es wird die von EUCKEN und MEYER qualitativ vorausgesagte Temperaturabhängigkeit des Gesamtdipolmoments eines Moleküls mit frei drehbaren Gruppen quantitativ durch Berechnung und Messung untersucht.

Die Berechnung ergibt, dass, wenn das die Drehung hindernde innermolekulare Potential der bewegten Einzelmomente $^1/_{10}\,kT$ nicht übersteigt, die Rotation für die Molpolarisation voll erregt ist und den aus ungestörter Drehung errechenbaren Mittelwert ergibt. Dieser obere Grenzwert wird für Äthylenchlorid und die *COOH*-Gruppe abgeleitet.

Überschreitet das innermolekulare Potential $^1/_{10}\,kT$, so ist die Drehung behindert und es resultiert eine Temperaturabhängigkeit des Gesamtmoments in dem Sinne, dass es mit sinkender Temperatur abnimmt. Dadurch bleibt die Molpolarisation nicht mehr eine lineare Funktion von $\frac{1}{T}$. Die sich in diesem Falle ergebende Kurve wird für Äthylenchlorid abgeschätzt.

Es wird durch die Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Molpolarisation in verdünnter dipolfreier Lösung gezeigt, dass bei den Stoffen, bei denen das innermolekulare Potential $^1/_{10}\,kT$ nicht übersteigt (wie z. B. den Hydrochinondiäthern) entgegen den Ergebnissen von O. WERNER normale lineare Abhängigkeit der Molpolarisation von $\frac{1}{T}$ resultiert. Auch bei Stoffen, bei denen das innermolekulare Potential sogar grösser wie kT ist, wird erst in grösseren Temperaturintervallen eine Veränderlichkeit des Dipolmoments mit der Temperatur ausserhalb der Messfehlergrenze merklich. Bei Äthylenchlorid sinkt das Moment von 300° bis 200° abs. nur um etwa 10% ab.

Weiterhin wird gezeigt, dass dipolfreie Substanzen einen schwachen Anstieg der Molpolarisation mit der Temperatur aufweisen, der durch eine thermische Auflockerung des Moleküls und damit vergrösserte Beweglichkeit der Elektronen erklärt werden muss, da die Molrefraktion einen praktisch parallelen Anstieg zeigt.

Die Richtigkeit des Faktors $\frac{4\pi}{3}$ für das innere Feld bei verdünnten Lösungen wird dadurch sichergestellt, dass in Benzollösung für Äthyläther aus der Temperaturabhängigkeit der Molpolarisation genau der gleiche Wert für das Dipolmoment erhalten wurde, wie der im Gaszustand ermittelte, wo an der Richtigkeit dieses Faktors kein Zweifel ist.

I. Einleitung.

Bekanntlich setzt sich das experimentell bestimmbare Dipolmoment eines Moleküls vektoriell aus Einzelmomenten zusammen, worauf wohl zuerst J. J. Thomson[1]) an Hand der Disubstitutionsprodukte des Benzols hinwies. A. Eucken und L. Meyer[2]) zeigten, dass diese Einzelmomente von den Bindungen zwischen je zwei Atomen herrühren.

Wenn man nun das Gesamtmoment eines Moleküls rechnerisch ermitteln will, muss man einerseits die einzelnen Bindungsmomente, andererseits seinen stereochemischen Aufbau kennen. Oder aber man kann aus dem gemessenen Gesamtmoment mit Hilfe der Einzelmomente Strukturfragen klären.

Daher berechneten A. Eucken und L. Meyer (loc. cit.) die häufigsten Bindungsmomente organischer Moleküle und untersuchten die Gültigkeitsgrenzen dieser Additivitätsregel.

Da die der damaligen Berechnung zugrunde liegenden Voraussetzungen auch zu den späteren Ansätzen benötigt werden, seien sie noch einmal kurz wiederholt:

a) Die Träger der einzelnen Momente, aus denen sich das Gesamtmoment des Moleküls vektoriell zusammensetzt, sind die Bindungen zwischen je zwei Atomen.

b) Die einzelnen Bindungsmomente besitzen in den verschiedenen Molekülen einen einigermassen konstanten Wert. (Abweichungen treten im allgemeinen nur auf, wenn mehrere stark polarisierende Partner sehr nahe zusammenkommen, insbesondere wenn sie an demselben Zentralatom angreifen.)

c) Es existieren bestimmte Valenzrichtungen bei den einzelnen Atomen, deren Winkelwert sich nur innerhalb ziemlich enger Grenzen ändert. Er beträgt beim Kohlenstoff 110° (Tetraederwinkel) und beim Sauerstoff 110°. In einer Doppelbindung werden zwei Einzelbindungen zusammengefasst.

d) Weiterhin wurde wie in der Stereochemie angenommen, dass bei einfacher Bindung zwischen zwei Atomen freie Drehbarkeit um die betreffende Valenzrichtung als Achse besteht.

Dadurch wird nun die vektorielle Addition der Einzelmomente nicht mehr eindeutig, da in vielen Fällen bei der Drehung um ge-

[1]) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **46**, 497. 1923. [2]) A. Eucken und L. Meyer, Physikal. Z. **30**, 397. 1929.

winkelte Valenzen der Winkel, den die zu addierenden Einzelmomente bilden, durch diese Drehung dauernd in bestimmtem Bereich schwankt. Da eine exakte Erfassung dieses Einflusses damals nicht möglich erschien, gingen EUCKEN und MEYER (loc. cit.) so vor, dass sie die beiden Momente des Moleküls in den bei der Drehung erreichten Extremlagen berechneten und zeigten, dass das gefundene Moment zwischen den so ermittelten Grenzen liegt.

Es wurde weiterhin angegeben, dass durch die gegenseitige elektrostatische Abstossung und Anziehung der einzelnen Partner bei der Drehung ein Energieminimum existieren wird, das von dem Molekül angestrebt wird. Diesem Bestreben wirkt nun aber die Wärmebewegung entgegen, die ihrerseits bemüht ist, eine Rotation zu erzwingen.

Das Ziel dieser Arbeit ist nun eine möglichst quantitative Erfassung der angedeuteten Behinderung der freien Drehbarkeit durch das gegenseitige Potential der sich gegeneinander drehenden Momente.

II. Berechnung der Molekularpolarisation bei Vorhandensein von drehbaren Gruppen.

Da in eine rechnerische Erfassung der Drehbarkeitsbehinderung das gegenseitige Potential der Einzelmomente eingeht, das von dem speziellen geometrischen Bau des Moleküls abhängig ist, liessen sich für die weiteren Betrachtungen genauere Modellvorstellungen nicht umgehen.

Die Berechnungen wurden für einige spezielle Fälle, und zwar für das auf Fig. 1 dargestellte Modell, das den Hydrochinondiäthern und auch dem Äthylenchlorid schematisch entspricht, und für die *COOH*-Gruppe (Fig. 2) durchgeführt, indem in der DEBYEschen Ableitung[1]) der Orientierungspolarisation die Abhängigkeit des Gesamtmoments von der innermolekularen Drehung hinzugenommen und ausserdem neben der potentiellen Energie der Dipole im Felde noch das gegenseitige Potential der sich drehenden Momente berücksichtigt wird.

Für Modellbetrachtungen werden die von EUCKEN und MEYER (loc. cit.) gemachten Voraussetzungen verwendet, zu der als weitere Annahme die Lokalisierung der Momente hinzugenommen werden muss, da das Potential zweier Dipole vom Abstand und den Winkeln,

[1]) P. DEBYE, Polare Molekeln. Leipzig 1929.

die sie miteinander bilden, abhängig ist. Der Ort eines Bindungsmoments ergibt sich aus folgender Überlegung: Der Schwerpunkt der positiven Ladung einer Bindung ist durch das Verhältnis der nicht durch abgeschlossene Untergruppen kompensierten Kernladung bedingt (die selbst gleich der positiven Wertigkeit des betreffenden Atoms ist). Ist ein Atom an mehrere andere gebunden, so kommt jeder Bindung der ihrer Wertigkeit entsprechende Anteil der positiven Ladungsmenge zu. Der Schwerpunkt der negativen Ladungen ist dann durch $\mu = e \cdot d$ in der Valenzrichtung gegeben, wenn man nicht die Momente in erster Näherung überhaupt als punktförmig ansehen will, was auch im weiteren getan wird. So liegt das Moment der

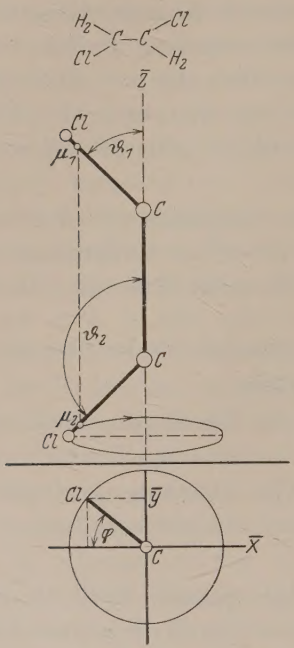

Fig. 1.

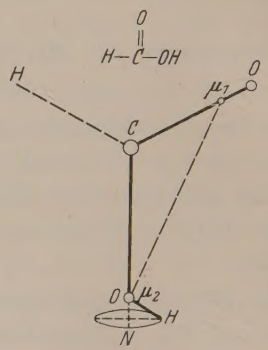

Fig. 2.

Bindung $H-Cl$ z. B. in $^1/_8$ des Kernabstands beim Chlor ($H=1+$, $Cl=7+$), das von $C=O$ in $^1/_4$ des Abstands beim Sauerstoff, da O mit $6+$ und C mit $2+$ an dieser Bindung beteiligt ist.

Die Berechnung des Moments in Feldrichtung gestaltet sich bei Äthylenchlorid wie folgt[1]):

Mit dem Molekül fest verbunden sei das Koordinatensystem x, y, z (Fig. 1). ϑ_1 und ϑ_2 sind die konstanten Winkel, die die Momente μ_1 und μ_2 mit der z-Achse bilden. Der Winkel der Drehbarkeit ist φ. Wir denken uns nun μ_1 in bezug auf das molekülfeste Koordinaten-

[1]) Der Einfluss der Momente $C-H$ wird vorläufig gegen den von $C-Cl$ vernachlässigt, er beträgt etwa 7%.

system in der gezeichneten Lage festgehalten und μ_2 in der angedeuteten Weise dagegen gedreht. Eine Einschränkung der Allgemeinheit tritt dadurch nicht ein.

Die Richtungskosinus der Momente in bezug auf x, y, z sind:

	x	y	z
μ_1	$\sin \vartheta_1$	0	$\cos \vartheta_1$
μ_2	$\sin \vartheta_2 \cos \varphi$	$\sin \vartheta_2 \cos \varphi$	$\cos \vartheta_2$
μ_2	$\sin \vartheta_1 \cos \varphi$	$\sin \vartheta_1 \sin \varphi$	$-\cos \vartheta_1$

da $\vartheta_2 = (180 - \vartheta_1)$.

Mit dem Raum verbunden sei das Koordinatensystem X, Y, Z, in dessen Z-Richtung das Feld liege. Die Lage des molekülfesten Systems ist in bezug auf das raumfeste gegeben durch den Polabstand ϑ^* und die Breite φ^* des Durchstossungspunktes der x-Achse durch die Einheitskugel des raumfesten Systems. Den molekülfesten Koordinaten bleibt noch die Möglichkeit einer Drehung um die x-Achse, die durch den Winkel ψ festgelegt wird. ψ sei gleich Null, wenn z in der Ebene von xZ liegt. Die Z-Komponenten von x, y, z stellen sich dar:

	x	y	z
Z	$\cos \vartheta^*$	$\sin \psi \sin \vartheta^*$	$-\cos \psi \sin \vartheta^*$

Aus den beiden Tabellen ergeben sich sofort die gesuchten Z-Komponenten der Momente μ_1 und μ_2:

$$\mu_{1z} = \mu_1 (\sin \vartheta_1 \cos \vartheta^* - \cos \vartheta_1 \cos \psi \sin \vartheta^*) \tag{1a}$$

$$\mu_{2z} = \mu_2 (\sin \vartheta_1 \cos \varphi \cos \vartheta^* + \sin \vartheta_1 \sin \varphi \sin \psi \sin \vartheta^* + \cos \vartheta_1 \cos \psi \sin \vartheta^*), \tag{1b}$$

woraus sich unter Berücksichtigung, dass $\mu_1 = \mu_2$, die gesamte Z-Komponente des Moleküls erhalten wird:

$$\mu_z = \mu_1 \sin \vartheta_1 (\cos \varphi \cos \vartheta^* + \sin \varphi \sin \psi \sin \vartheta^* + \cos \vartheta^*). \tag{2}$$

Nun bleibt noch die Ermittlung des innermolekularen Potentials. Zwei Momente, μ_a und μ_b, haben in einem Abstand d voneinander die gegenseitige potentielle Energie:

$$U_2 = -\frac{\mu_a \cdot \mu_b}{d^3} (2 \cos \vartheta_a \cos \vartheta_b - \sin \vartheta_a \sin \vartheta_b \cos \varphi),$$

wenn sie mit ihrer Verbindungslinie die Winkel ϑ_a und ϑ_b bilden, und um den Winkel φ räumlich gegeneinander verdreht sind.

Bei dem gewählten Modell sind, wie man leicht sieht, sowohl ϑ_a wie ϑ_b und d von der Drehung φ abhängig. Der exakte Ausdruck für U

$$U_2 = -\mu^2 \frac{1}{\left(p - \frac{q}{p}\cos\varphi\right)^3} \left\{ \frac{(a+b+q\cos\varphi)^2}{m\left(p-\frac{q}{p}\cos\varphi\right)^2}[2-\cos\varphi] + \cos\varphi \right\} \quad (3)$$

(a, b, p, q und m sind Konstanten, die sich aus der geometrischen Struktur des Moleküls ergeben) ist für die folgenden Rechnungen so kompliziert, dass er durch eine handlichere Funktion angenähert wurde. Mit genügender Genauigkeit wurde das durch

$$U_2' = a \cdot \cos\varphi + b \cdot \sin\psi + d \cdot \sin 2\varphi + c \quad (4)$$

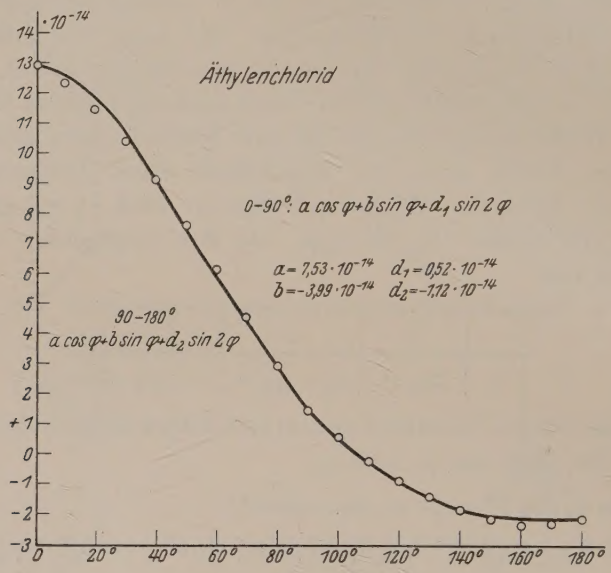

Fig. 3.

erreicht. In Fig. 3 ist (3) durch die ausgezogene Kurve dargestellt, während die Annäherung durch (4) aus den eingezeichneten Punkten zu ersehen ist.

Die gesamte potentielle Energie eines Moleküls ist nun durch

$$U = -\mu_z F + a \cdot \cos\varphi + b \cdot \sin\varphi + d \cdot \sin 2\varphi + c \quad (5)$$

dargestellt.

Die Anzahl der Moleküle, die sich in der Lage $d\varphi$, $d\psi$, $d\varphi^*$ befinden und in ein Raumwinkelgebiet $d\Omega$ zeigen, ist:

$$A \cdot e^{-\frac{U}{kT}} d\varphi\, d\psi\, d\varphi^*\, d\Omega.$$

Das mittlere Moment $\overline{m}$ in Feldrichtung wird daher:

$$\overline{m} = \frac{\iiiint \mu_z \cdot e^{-\frac{U}{kT}} \cdot d\varphi\, d\psi\, d\varphi^*\, d\Omega}{\iiiint e^{-\frac{U}{kT}}\, d\varphi\, d\psi\, d\varphi^*\, d\Omega}, \tag{6}$$

wobei U durch Gleichung (5) und μ_z durch Gleichung (2) gegeben sind.

Eine direkte Lösung obiger Integrale erschien nicht möglich. Es wurde daher die e-Funktion in eine Reihe entwickelt und zunächst einmal nach dem zweiten Glied abgebrochen. Die prinzipiell einfache, aber etwas langwierige Rechnung ergibt für

$$\overline{m} = \frac{2(\mu_1 \sin\vartheta_1)^2 \cdot F}{3kT} \tag{7}$$

Ein Vergleich mit der DEBYEschen Gleichung $\overline{m} = \frac{\mu^2 F}{3kT}$ zeigt sofort, dass für das Gesamtmoment des Moleküls μ:

$$\mu_1 \sin\vartheta_1 \sqrt{2} \tag{7}$$

eintritt, derselbe Wert, der sich aus der vektoriellen Addition von μ_1 und μ_2 unter der Annahme völlig ungestörter Drehung ergibt, und der bereits von J. W. WILLIAMS[1]) angegeben wurde. An der linearen Funktion zwischen der Polarisation P und $\frac{1}{T}$, wie sie DEBYE fordert, wird nichts geändert, da die Orientierungspolarisation

$$P_0 = \frac{2(\mu_1 \sin\vartheta_1)^2}{3kT} \tag{8}$$

wird.

Das Ergebnis ist also: Wenn das gegenseitige Potential der beiden sich gegeneinander drehenden Momente gegen kT so klein ist, dass man die e-Funktionsreihe nach dem zweiten Glied abbrechen darf, dann ist die Rotation für die Orientierungspolarisation voll erregt und liefert obigen statistischen Mittelwert[2]).

Praktisch berechtigt ist das Abbrechen der Reihe nach dem zweiten Glied, wenn das Potential U $^1/_{10}\, kT$ nicht übersteigt.

Eine sich in der Orientierungspolarisation auswirkende Behinderung der freien Drehbarkeit, und damit eine Abweichung von der DEBYEschen linearen Beziehung zwischen P und $\frac{1}{T}$ ist also nur bei

[1]) J. W. WILLIAMS, Z. physikal. Ch. **138**, 75. 1928. [2]) Dadurch soll nicht gesagt sein, dass die Drehung auch mechanisch schon vollständig gleichmässig ist, da in der gegebenen Ableitung ausser der durch das resultierende Gesamtmoment erzeugten Polarisation auch noch die von EUCKEN und MEYER (loc. cit.) definierte Drehungspolarisation erfasst wird.

den Stoffen zu erwarten, bei denen das gegenseitige Potential der sich drehenden Momente in die Grössenordnung von kT kommt, welches bei Zimmertemperatur $4 \cdot 10^{-14}$ Erg pro Molekül beträgt. Da das Potential zweier Momente

$$U \sim \frac{\mu_1 \mu_2}{d^3},$$

die Einzelmomente ungefähr $1 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. betragen, kommt das von der dritten Potenz des Abstands abhängende Potential nur dann in die Nähe von kT, wenn $d \sim 3 \cdot 10^{-8}$ cm (3 Å) nicht überschreitet.

Gerade bei den Stoffen, bei denen bisher der Einfluss der freien Drehbarkeit näher untersucht wurde, nämlich den para-Benzolderivaten (insbesondere den Hydrochinondiäthern) sind die sich drehenden Momente durch den Benzolkern räumlich soweit getrennt (gegen 6 Å), dass hier bei Zimmertemperatur und darüber die Rotation voll erregt sein muss. Daher haben Weissberger und Sängewald[1]), den vermuteten Einfluss des Lösungsmittels auf die Drehbarkeitsbehinderung nicht gefunden, und der Befund von O. Werner[2]), der beim Hydrochinondiäthyläther eine Temperaturabhängigkeit des Gesamtmoments ermittelt hat, scheint auf einem Messfehler zu beruhen (vgl. S. 46f.).

Das Potential der sich drehenden Momente übersteigt nur in sehr wenigen, modellmässig einfachen Fällen kT wesentlich bei Zimmertemperatur. Der eine Fall sind die schon erwähnten Äthanderivate, die geometrisch den Hydrochinonderivaten vollkommen entsprechen, einen weiteren stellt die *COOH*-Gruppe dar.

Das innermolekulare Potential ist beim Äthylenchlorid 2 bis 3 kT, bei der *COOH*-Gruppe über 10 kT.

Es erschien daher aussichtsvoll, besonders im Falle des Äthylenchlorids, die höheren Glieder der Reihenentwicklung, die die Temperaturabhängigkeit der Orientierungspolarisation enthalten, zu berücksichtigen. Eine längere Rechnung ergibt:

$$\left.\begin{aligned} P_0 &= \frac{(\mu_1 \sin \vartheta_1)^2 \cdot 2}{3kT}(1-x) \\ \text{mit} \quad x &= \frac{\dfrac{\alpha}{kT} + \dfrac{\beta}{(kT)^2} + \dfrac{\gamma}{(kT)^3} + \cdots}{m + \dfrac{n}{kT} + \dfrac{o}{(kT)^2} + \dfrac{p}{(kT)^3}} \end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

[1]) Weissberger und Sängewald, Physikal. Z. **30**, 792. 1929. [2]) O. Werner, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 393. 1929.

wobei α, β, γ ... und m, n, o, p ... einfache Funktionen der Faktoren a, b, d des gegenseitigen Potentials [S. 33, Gleichung (6)] sind.

Formal besagt Gleichung (9), dass P_0 mit steigender Temperatur sich immer mehr dem oberen Grenzwert von Gleichung (8) nähert, da x mit wachsender Temperatur dauernd kleiner wird. Damit ist aber keine lineare Funktion zwischen P und $\frac{1}{T}$ mehr vorhanden, sondern P wird bei tiefen Temperaturen bei weitem schwächer als $\frac{1}{T}$ ansteigen[1]).

Da sich bei der Berechnung des innermolekularen Potentials ganz spezielle Modellvorstellungen nicht vermeiden liessen, kann auch das Ergebnis der höheren Näherungen nicht in allgemein gültigen Konstanten angegeben werden, und es soll daher nur das ziffernmässige Resultat mit seinen Voraussetzungen mitgeteilt werden.

Zur Berechnung wurden folgende Zahlenwerte verwendet:

Das Moment der Bindung $C-Cl$ $1{\cdot}5 \cdot 10^{-18}$, der Abstand $C-Cl$ 1·85 Å, das Moment ist in $^1/_8$ des Abstands beim Chlor lokalisiert. Der Abstand $C-C$ beträgt 1·55, der Winkel zwischen den einzelnen Valenzen des Kohlenstoffs 110°.

Streng durchgeführt wurden die Rechnungen bis zur dritten Näherung, der Einfluss der höheren Glieder (bis zum achten) wurde lediglich abgeschätzt, da die zugrunde liegenden Annahmen und Zahlen nicht so genau sind, um eine derartig mühsame Genauigkeit zu rechtfertigen[2]). Das zahlenmässige Ergebnis für die Temperaturabhängigkeit der Molpolarisation ist, bezogen auf einen oberen Grenzwert des Moments bei freier Drehung von $2{\cdot}4 \cdot 10^{-18}$ [3]) auf Fig. 4 dargestellt. Die eingezeichnete Gerade gibt den Temperaturverlauf der Polarisation an, wenn das Gesamtmoment des Moleküls konstant bliebe und nicht durch die Behinderung der Drehbarkeit mit sinkender Temperatur abnehmen würde. Diese Abnahme veranschaulicht die

[1]) Eine Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments ist auch von Jung und Schleede (Z. physikal. Ch. (B) **4**, 207. 1929) errechnet worden unter der Annahme, dass die Atome senkrecht zur Valenzrichtung anharmonische Schwingungen ausführen. Jedoch sind die von den Autoren angenommenen Zahlenwerte viel zu hoch, so dass der errechnete Effekt bei weitem überschätzt wird. Vgl. auch R. Sänger, Physikal. Z. **31**, 306. 1930. [2]) Insbesondere dürfte auch noch eine gegenseitige Polarisation der ziemlich nahestehenden Momente zu erwarten sein, deren Einfluss jedoch sehr viel kleiner als der des elektrostatischen Potentials sein dürfte. [3]) Bei dessen Ermittlung ist der Einfluss der $C-H$-Momente mit berücksichtigt.

berechnete Kurve. Da der obere Grenzwert der voll erregten Rotation erst bei 5000° bis 6000° zu erwarten wäre, weicht auch die Kurve der Polarisation schon bei recht kleinem $\frac{1}{T}$ beträchtlich von der Grenzgeraden ab. Der weitere Verlauf ist dadurch bedingt, dass die Drehung immer stärker behindert und bei extrem tiefer Temperatur $\left(\text{grossem } \frac{1}{T}\right)$ schliesslich ganz stillgelegt wird, so dass das Gesamtmoment Null resultiert und die Polarisation damit letzten Endes wieder auf ihren

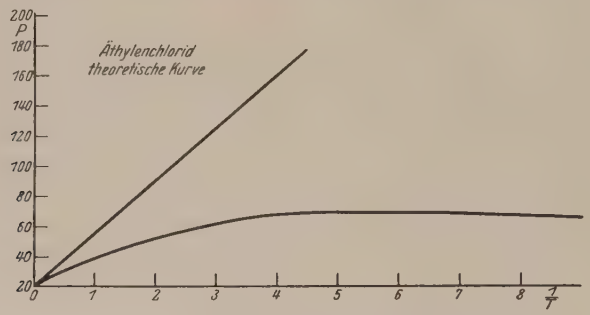

Fig. 4.

optischen Wert absinken muss, der bei der Berechnung zu 20 cm^3 angenommen wurde. Eine Auswertung von Gleichung (9) unter 100° abs. ist leider nicht möglich, da hier der Exponent von e in Gleichung (6) so gross wird, dass eine Reihenentwicklung keinen Sinn mehr hat.

Weiterhin lässt sich aus der Kurve ersehen, dass in kleinen Temperaturintervallen die Krümmung der Kurve so wenig ins Gewicht fällt, dass innerhalb der üblichen Messfehler für P eine Abweichung von der Linearität gegen $\frac{1}{T}$ nur schwer feststellbar sein wird.

Es sei noch kurz die Berechnung des oberen Grenzwertes des Moments der *COOH*-Gruppe (Fig. 2) angegeben, die in ganz analoger Weise wie die für Äthylenchlorid durchgeführt ist.

Das Koordinatensystem x, y, z ist wieder molekülfest, X, Y, Z raumfest mit dem Felde in Z-Richtung, die Winkelbezeichnungen bleiben dieselben.

Die Richtungskosinustabellen sind:

	x	y	z
μ_1	$\sin \vartheta_1$	0	$\cos \vartheta_1$
μ_2	$-\sin \vartheta_2 \cos \varphi$	$-\sin \vartheta_2 \sin \varphi$	$\cos \vartheta_2$
μ_3	0	0	-1
Z	$\cos \vartheta^*$	$\sin \psi \sin \vartheta^*$	$\cos \psi \sin \vartheta^*$

Die Z-Komponenten von μ_1, μ_2, μ_3 sind also

$$\mu_{1z} = \mu_1 (\sin\vartheta_1 \cos\vartheta^* - \cos\vartheta_1 \cos\psi \sin\vartheta^*)$$
$$\mu_{2z} = \mu_2 (-\sin\vartheta_2 \cos\varphi \cos\vartheta^* - \sin\vartheta_2 \sin\varphi \sin\psi \sin\vartheta^* - \cos\vartheta_2 \cos\psi \sin\vartheta^*)$$
$$\mu_{3z} = \mu_3 \cdot \cos\psi \sin\vartheta^*$$

die des gesamten Moleküls:

$$\mu_z = \mu_1 \sin\vartheta_1 \cos\vartheta^* + (\mu_3 - \mu_1 \cos\vartheta_1 - \mu_2 \cos\vartheta_2) \cos\psi \sin\vartheta^* - \mu_2 \sin\vartheta_2 (\cos\varphi \cos\vartheta^* + \sin\varphi \sin\psi \sin\vartheta^*).$$

Das innermolekulare Potential sei wieder durch

$$U_2' = a \cdot \cos\varphi + b \cdot \sin\varphi + \cdots$$

darstellbar, so dass

$$U = -\mu_2 F + a \cdot \cos\varphi + b \cdot \sin\varphi + \cdots$$

wird. Das mittlere Moment in Feldrichtung ist dann durch Gleichung (6) gegeben, die erste Näherung der Mittelung liefert:

$$\bar{m} = \frac{F}{3kT} [(\mu_3 - \mu_1 \cos\vartheta_1 - \mu_2 \cos\vartheta_2)^2 + (\mu_1 \sin\vartheta_1)^2 + (\mu_2 \sin\vartheta_2)^2]$$

bzw.

$$P_0 = \frac{1}{3kT} [(\mu_3 - \mu_1 \cos\vartheta_1 - \mu_2 \cos\vartheta_2)^2 + (\mu_1 \sin\vartheta_1)^2 + (\mu_2 \sin\vartheta_2)^2],$$

was mit den Zahlenwerten:

Moment $C=O$	2·3	Winkel $O=C-O$	125°
Moment $O-H$	1·6	Winkel $C-O-H$	110°
Moment $C-O$	0·7		

als oberen Grenzwert für die voll erregte Rotation

$$\mu \simeq 3{\cdot}5 \cdot 10^{-18} \text{ elektrostat. Einh.}$$

liefert.

Wegen des hohen gegenseitigen Potentials der sich drehenden Momente würde dieser Grenzwert bei 20000° ungefähr erreicht werden. Der untere Grenzwert ist

$$\mu \simeq 1{\cdot}1 \cdot 10^{-18} \text{ elektrostat. Einh.}$$

Das von K. L. Wolf und Mitarbeitern[1]) für Ameisensäure gemessene Moment $1{\cdot}2 \cdot 10^{-18}$ zeigt ebenso wie die Rechnung, dass bei der $COOH$-Gruppe praktisch keine Drehbarkeit vorhanden ist.

Das gleiche Ergebnis liefert das von J. W. Williams[2]) bestimmte Moment der Benzoesäure von $1{\cdot}0 \cdot 10^{-18}$ [3]).

[1]) K. L. Wolf und Mitarbeiter, Physikal. Z. **31**, 227. 1930. [2]) J. W. Williams, Physikal. Z. **29**, 174. 1928. [3]) Dass die höheren Fettsäuren niedrigere Momente haben, findet wahrscheinlich darin seine Erklärung, dass durch die Drehmöglichkeit um die $C-C$-Bindungen der Alkylrest sich mehr oder weniger stark in dem Sinne herumbiegt, dass die $C-H$-Momente dem $C=O$-Moment entgegenwirken können. Dadurch wird die Annahme H. A. Stuarts (Physikal. Z. **31**, 80. 1930), dass eine solche Verringerung des Gesamtmoments auf innermolekular induzierten Zusatzmomenten beruhe, nicht nötig, die ja die ganze Additivitätsregel in Frage stellt und die Schwierigkeit enthält, dass diese Beeinflussungen noch in ziemlichen Abständen recht erheblich sein müssen. Nachtrag bei der Korrektur: In einer demnächst im J. Am. chem. Soc. erscheinenden Arbeit von H. M. Small-

III. Experimentelle Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation.

Die Messungen wurden an verdünnten Lösungen vorgenommen. Da die Polarisation eine additive Grösse ist, lautet nach DEBYE das CLAUSIUS-MOSOTTIsche Gesetz für Lösungen:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{\overline{M}}{\varrho}=\overline{P}=\gamma_1 P_1+\gamma_2 P_2, \tag{10}$$

worin γ_1 und γ_2 die Molenbrüche sind und $\overline{M}=\gamma_1 M_1+\gamma_2 M_2$ das mittlere Molgewicht angibt. Um das gesuchte P_2 in seiner Temperaturabhängigkeit zu erhalten, ist also bei verschiedenen Temperaturen Dichte und Dielektrizitätskonstante (DK) von Lösungsmittel und einer Lösung mit bekanntem Gehalt zu messen.

Zur DK-Bestimmung wurde die sogenannte Schwebungs- oder Überlagerungsmethode verwendet.

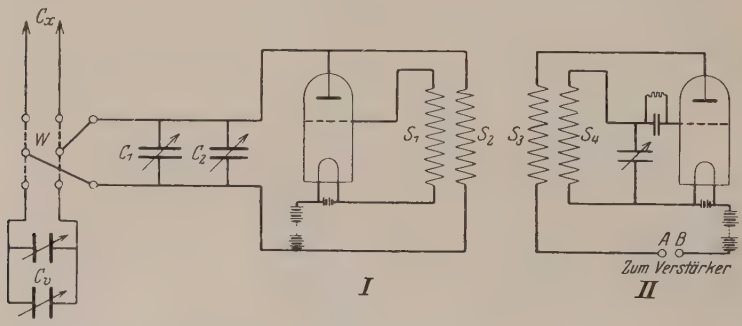

Fig. 5.

Die benutzte Anordnung ist auf Fig. 5 dargestellt. *I* ist der Messkreis, *II* der Vergleichskreis, der auf den Vorschlag von H. SEEKAMP hin als Audion geschaltet ist, um den zur Hörbarmachung des Differenztones nötigen Detektor zu vermeiden. C_1 ist der Messkondensator, C_2 ein variabler Kondensator, um beide Kreise vor der Messung aneinander anzugleichen. Durch die Wippe W wurde abwechselnd der Versuchskondensator C_x und ein Vergleichskondensator C_v an den Kreis *I* gebracht. C_v war bei Beginn der Messreihe auf eine bestimmte Stellung von C_1 eingestellt worden und ermöglichte eine Kontrolle der Konstanz der Sender. Es wurden Telefunken RE 144-Röhren verwendet, die nach einstündigem Einschwingen äusserst konstant arbeiteten. Zum Abhören des Differenztones, der auf eine Stimmgabel

---

WOOD und K. F. HERZFELD, die mir im Manuskript zugänglich war, sind die zusätzlichen Momente exakt berechnet und es ergibt sich, dass gerade die in der *C—H*-Bindung induzierten Momente wegen der geringen Polarisierbarkeit dieser Bindung vernachlässigbar sind.

eingestellt wurde, kam ein kleiner Lautsprecher zur Verwendung, der eine Einstufenverstärkung mit Telefunken RE 134-Röhre nötig machte. Die Senderöhren wurden, wie es auch E. Bretscher[1]) angibt, so schwach wie möglich belastet, um Ziehererscheinungen und derartige Störungen zu vermeiden.

Die Genauigkeit der Messung ist von der Güte der Eichung des Messkondensators abhängig. Diese wurde daher selbst vorgenommen, und auf den Vorschlag von H. Seekamp hin folgendermassen durchgeführt:

Zur Eichung wurde die Schwebungsmethode selbst benutzt. Wird der Messkondensator ein wenig verstellt (um ΔC auf C_1), so ändert sich die Frequenz von I und damit der Differenzton um $\Delta\nu$.

Da die Frequenz ν eines Kreises von der Selbstinduktion und der Kapazität nach

$$\nu = 2\pi\sqrt{LC}$$

abhängt, ergibt sich

$$C_1 = C_0\left(1 - \frac{\Delta\nu}{\nu_0}\right)^2.$$

Es ist nun bei Kenntnis der Gesamtkapazität C_0 und der Ausgangsfrequenz ν_0 durch Messung von $\Delta\nu$ eine sehr präzise differentiale Eichung des Messkondensators möglich. $\Delta\nu$ wurde mit Hilfe eines Tonfrequenzmessers von Siemens & Halske, den Prof. Waetzmann vom Physikalischen Institut der Hochschule in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte, gemessen. C_0 wurde in einer Kapazitätsbrücke zu 387 cm und ν_0 mit einem Wellenlängenmesser zu 248 m Wellenlänge bzw. $1{\cdot}209 \cdot 10^6$ Hertz bestimmt[2]). Die Bestimmung aller dieser Grössen war auf ungefähr $\pm 0{\cdot}3\,\%$ genau. Die am Messkondensator abgelesenen Werte werden daher auf $\pm 0{\cdot}5\,\%$ genau sein, jedoch tragen durch die differentiale Eichung auch die kleinen zur Messung gelangenden Kapazitätsdifferenzen von etwa 1 cm keinen grösseren Fehler, so dass die Genauigkeit richtiger auf 0·003 cm angegeben wird. Zur Kontrolle wurde noch die gesamte Kapazität des Messkondensators gegen einen mir von Dr. Bergmann vom Physikalischen Institut der Universität zur Verfügung gestellten Kondensator zu 85 cm bestimmt, während $\Sigma\,\Delta C = 84{\cdot}71$ cm ergab.

Der Versuchskondensator (Fig. 6) war ähnlich dem von Estermann[3]) gebaut. Er bestand vollständig aus Jenaer Glas. Als Kondensatorplatten diente auf das Glas eingebranntes Glanzplatin „Heraeus". Die Stromzuführung geschah durch in das Glas eingeschmolzene und in die Platinierung eingebettete Platindrähte. Der Kondensator hat sich durch seine chemische Passivität, seine gute Reinigungsmöglichkeit und die geringe Temperaturveränderlichkeit ausserordentlich bewährt. Er befand sich bis zum oberen Schliffrand in einem Thermostaten, der durch einen Heizrührer auf der gewünschten Temperatur gehalten wurde.

Kondensator I hatte 31·4 cm und änderte sich um $0{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$ cm pro Grad, Kondensator II besass ungefähr 31·8 cm und änderte sich um $1{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$ cm pro Grad.

---

[1]) E. Bretscher, Helv. phys. Acta **2**, 257. 1929. [2]) Dieses von H. Seekamp angegebene Verfahren ist wahrscheinlich besonders zur Messung der DK von Gasen geeignet. Die Ausarbeitung dieser Methode ist in Angriff genommen. [3]) Estermann, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 134. 1928.

Die Dichten der Benzollösungen wurden von Zimmertemperatur ab mit einem Ostwald-Sprengelschen Pyknometer bestimmt. Unterhalb Zimmertemperatur wurde das in Fig. 7 dargestellte Pyknometer verwendet, das bei der Untersuchungstemperatur bis zum oberen Rand der Kapillare gefüllt wurde. Die durch die Erwärmung auf Zimmertemperatur austretende Flüssigkeit wurde von der aufgesetzten Kugel aufgenommen und so mit zur Wägung gebracht. Die Pyknometer wurden bei Zimmertemperatur mit ausgekochtem Wasser geeicht, ihre Volumenänderung mit der Temperatur aus dem Ausdehnungskoeffizienten von Thüringer Glas berechnet.

Die Dichten wurden nicht bei derselben Temperatur wie die DK ermittelt, sondern es wurde in dem untersuchten Temperaturgebiet die gesamte Dichte-Temperaturkurve ermittelt, und aus ihr graphisch der der Temperatur der DK-Messung entsprechende Wert entnommen.

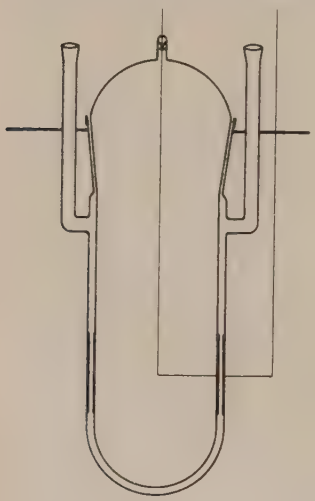

Fig. 6.

Fig. 7.

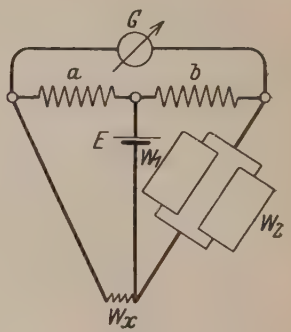

Fig. 8.

Die Temperatur wurde von $-20°$ bis $+50°$ mit einem Thermometer gemessen, das in einer früheren Arbeit[1]) an das Stickstoffthermometer angeglichen worden war und auf $0{\cdot}1°$ abgelesen wurde. Für die tieferen Temperaturen wurde ein Platinwiderstandsthermometer verwendet, dessen Schaltung aus Fig. 8 ersichtlich ist, und das mittels der Nernst-Matthiesenschen α-Regel an die bekannte Temperaturkurve des Platins angeschlossen wurde. Der α-Wert wurde durch Eichung in flüssiger Luft gegen ein Sauerstoffthermometer zu 0·004 bestimmt.

Abschätzung der Fehler.

Die DK ist $\varepsilon = 1 + \frac{\Delta C}{C_x}$, wenn C_x die Leerkapazität des Versuchskondensators ist und ΔC die Kapazitätsänderung beim Einfüllen der Substanz darstellt. Die Leerkapazität der Kondensatoren wurde durch

[1]) A. Eucken und L. Meyer, Z. physikal. Ch. (B) 5, 452. 1929.

Eichung mit Benzol bei 20° ermittelt, für dessen DK der sich aus den sehr sorgfältigen Präzisionsmessungen von Hattshorn und Oliver[1]) ergebende Wert von 2·2830 angenommen wurde. Bei einer Kondensatorkapazität von 31 cm beträgt der Fehler der DK-Messung in bezug auf Benzol $\pm 0{\cdot}005\,\%$.

Die Dichten wurden mit derselben Genauigkeit ermittelt. Die Temperaturmessung an sich braucht nicht so genau zu sein, nur müssen Dichte und DK bei derselben Temperatur ermittelt sein. Da zu beiden Messungen dieselben Thermometer verwandt wurden, kam es auf deren Ablesemöglichkeit an, die 0·05° betrug. Der Temperaturausgleich im Kondensator wurde durch eine Thermosäule von vier Elementen kontrolliert, deren Lötstellen sich abwechselnd aussen und innen befanden.

Der gesamte Fehler der Polarisation dürfte daher $\pm 0{\cdot}01\,\%$ nicht überschreiten.

Der Fehler in der Polarisation des gelösten Stoffes ist nun weiterhin von seiner Konzentration in der Lösung abhängig. Bei sehr verdünnten Lösungen ist eine gegenseitige Beeinflussung der Dipole, wie Assoziation usw., am ehesten vermieden, jedoch ist dann der Anteil $\gamma_2 P_2$ in Gleichung (10) so klein, dass er an die Messfehlergrenze herankommt. Bei grösseren Konzentrationen ist die Messgenauigkeit wohl gross genug, doch die Gefahr der Assoziation vorhanden. Man ist daher bis jetzt so vorgegangen, dass man P_2 bei verschiedenen Konzentrationen ermittelt hat und dann auf unendliche Verdünnung extrapolierte, was Weissberger und Sängewald[2]) in besonders schöner Weise unter Berücksichtigung der Genauigkeitsgewichte durchgeführt haben.

Da ich nicht nur den Absolutwert von P_2, sondern auch seine Temperaturabhängigkeit bestimmen wollte, musste ich auf die ganz verdünnten Lösungen (unter 1 Molproz.) von vornherein verzichten.

Allgemein lässt sich zur Frage der Assoziation sagen, dass eine Lösung von 2 Molproz. in der Dichte des gelösten Stoffes einem Gas von Atmosphärendruck entspricht. Wenn nicht speziell Doppelmoleküle bildende Substanzen, wie die Fettsäuren, Benzoesäure usw. vorliegen, dürfte man erwarten, dass die Assoziation nicht die Messfehlergrenze überschreitet. (Solvatation z. B. wird auch durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung nicht eliminiert!) Ich habe

[1]) Hartshorn und Oliver, Pr. Roy. Soc. (A) **123**, 664. 1929. [2]) Weissberger und Sängewald, Physikal. Z. **30**, 792. 1929.

daher P_2 immer bei zwei Konzentrationen bestimmt, und wenn diese beiden Werte und insbesondere die Neigung der P_2-Werte gegen $\frac{1}{T}$ innerhalb der Fehlergrenze die gleiche war, auf Assoziationsfreiheit geschlossen. Ein weiteres Kriterium für normale Lösung war, dass der Temperaturverlauf der Dichte der Lösung der des Lösungsmittels innerhalb der hohen Genauigkeit von $^1/_{10}$ pro Mille vollkommen parallel blieb, während dies bei assoziierenden Stoffen durch die Temperaturabhängigkeit der Assoziation nicht mehr streng der Fall ist.

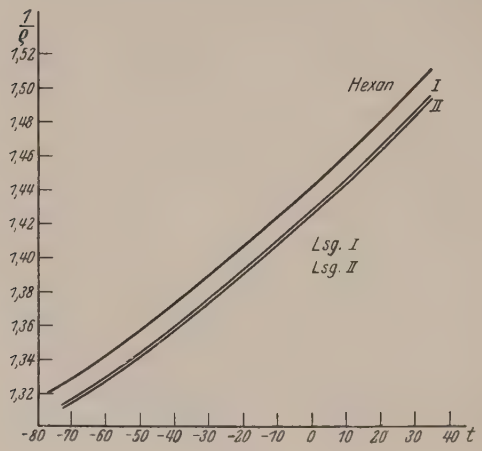

Fig. 9,

Ein Beispiel für eine normale Lösung bietet Fig. 9. Assoziation wurde lediglich beim Hydrochinondimethyläther gefunden, und dort wurde auf unendliche Verdünnung extrapoliert, was die Genauigkeit des Ergebnisses ein wenig beeinträchtigt.

Der Gang einer Messung war folgender: Der Versuchskondensator wurde in den auf der tiefsten Temperatur befindlichen Thermostaten eingebaut und an den Kreis I angeschlossen. Die Sender waren schon 2 Stunden vorher zum Einschwingen angestellt worden. Der Messkondensator C_1 wurde auf einen bestimmten Skalenteil gebracht und mit Hilfe von C_2 wurde auf den Stimmgabelton eingestellt. Wenn in C_x die Temperatur ausgeglichen war, wurde die Lösung eingefüllt und der Kontrollkondensator C_v auf einem in dem erreichten Messgebiet von C_1 liegenden Wert abgeglichen.

Mit Hilfe des Heizrührers wurde der Thermostat auf die verschiedenen Messtemperaturen gebracht, nach Temperaturausgleich wurde mit C_v die Konstanz der Sender geprüft und dann auf C_x umgeschaltet. Bei jeder Temperatur wurden zwei Messungen im Abstand von 5 bis 7 Minuten gemacht, die innerhalb der Ablesemöglichkeit übereinstimmen mussten.

Bei mehreren Messungen wurde auch der Thermostat wieder heruntergekühlt und einer der tieferen Temperaturwerte nachgemessen. Sie lagen stets innerhalb der angegebenen Fehlergrenze auf der beim Heraufheizen ermittelten Kurve.

Ergebnisse.

Zunächst wurde die Molpolarisation des als Lösungsmittel vorgesehenen Benzols in ihrer Temperaturabhängigkeit untersucht. Es

wurde Benzol von Merck, garantiert rein, pro analysi, verwendet, das über Natrium gestanden hatte und wenige Tage vor der Messung über einen Birektifikator destilliert worden war.

Die gefundenen Zahlen sind:

	t	ε	$\frac{M}{\varrho}$	P
Reihe 1	7·7	2·3072	87·50	26·556
	7·8	2·3072	87·51	26·558
	[20·2	2·2827]	88·86	26·614
	[20·2	2·2823]	88·86	26·608
	33·4	2·2551	90·34	26·648
	33·3	2·2551	90·33	26·646
	50·9	2·2213	92·36	26·722
	50·5	2·2216	92·31	26·712
Reihe 2	5·7	2·3105	87·244	26·525
	[22·6	2·2776]	89·117	26·617
	33·3	2·2564	90·304	26·656
	48·1	2·2284	91·966	26·717

Mehrere weitere Messreihen ergeben innerhalb der Fehlergrenze das gleiche Ergebnis.

Wie man aus der Tabelle und der Fig. 10 ersieht, steigt die Molekularpolarisation des Benzols mit der Temperatur schwach an, während sie für dipolfreie Substanzen eigentlich temperaturkonstant sein sollte. Dieser Anstieg der Molpolarisation ist von verschiedenen Seiten, besonders von Estermann (loc. cit.) bestritten worden, während Tangl[1]), Graffunder[2]) und neuerdings die Präzisionsmessungen von Hartshorn und Oliver (loc. cit.) ihn bestätigen[3]). Der von mir ermittelte Temperaturkoeffizient der DK des Benzols ist −0·00197 bis −0·00200 pro Grad, Hartshorn und Oliver geben −0·00195 bis 0·00200 für die verschiedenen Benzolsorten an.

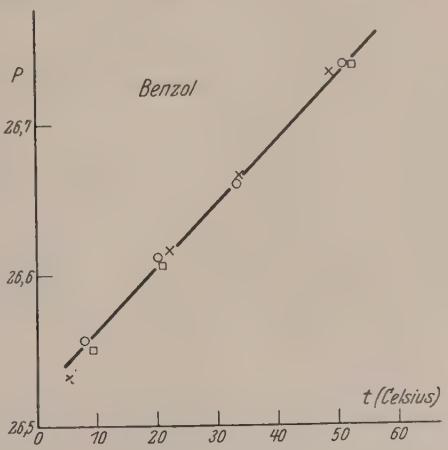

Fig. 10.

[1]) W. Tangl, Ann. Physik **10**, 748. 1903. [2]) W. Graffunder, Ann. Physik **70**, 225. 1923. [3]) Estermanns eigene Zahlen sprechen trotz ihrer grossen Streuung deutlich für den Anstieg von P mit t.

Es wurde nun untersucht, ob der Anstieg der Molpolarisation mit der Temperatur ein spezifisches Verhalten des Benzols darstellt, oder ob alle dipollosen Stoffe diesen Effekt zeigen. Untersucht wurden Tetrachlorkohlenstoff und Petroleumhexan (Kahlbaum). Wie Fig. 11 zeigt, ist auch hier der beim Benzol gefundene Anstieg zu bemerken, bei Hexan und Heptanderivaten hat SMYTH mit seinen Mitarbeitern[1]) in vielen sorgfältigen Untersuchungen dasselbe Resultat erhalten.

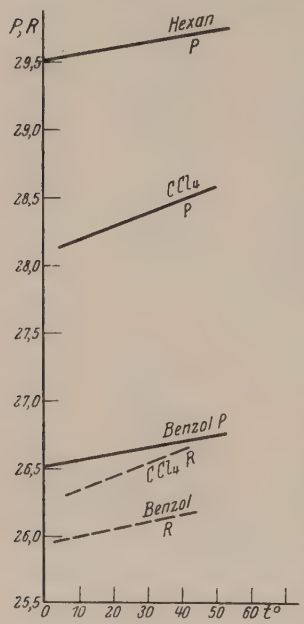

Fig. 11.

SÄNGER[2]) und im Anschluss an ihn ESTERMANN tragen bei Lösungen Bedenken, an dem Faktor $\frac{4\pi}{3}$ des inneren Feldes, und SÄNGER kann auch zeigen, dass z. B. mit einem Faktor $\frac{4\pi}{5{\cdot}214}$ die Molekularpolarisation des Benzols tatsächlich temperaturunabhängig wird. Wenn auch die Bedenken gegen den Zahlenwert des Faktors des inneren Feldes prinzipiell berechtigt sind, so sprechen viele Gründe auch für ihn.

Ein geringer Anstieg der Molpolarisation mit der Temperatur wurde für dipollose Substanzen auch im Gaszustand beobachtet [z. B. SÄNGER[3]) an Methan]. Weiterhin folgert H. SACK[4]) in seiner wertvollen Monographie über Dipole, dass, wenn die Bedenken gegen den Zahlenwert $\frac{4\pi}{3}$ richtig sind, für jedes Lösungsmittel ein anderer Gültigkeit haben müsste, was aber mit der experimentellen Erfahrung im Widerspruch steht, da die für ein und denselben Stoff in verschiedenen Lösungsmitteln ermittelten Dipolmomente immer miteinander übereinstimmen.

Zur eindeutigen Klärung dieser Frage habe ich das Moment des im Gaszustand sehr sorgfältig von H. A. STUART[5]) und SÄNGER u. STEIGER[6])

---

[1]) C. P. SMYTH, J. Am. chem. Soc. **49**, 1030. 1927. **50**, 1536, 1547, 1883. 1928. **51**, 3312, 3330. 1929. [2]) R. SÄNGER, Physikal. Z. **27**, 165. 1926. [3]) R. SÄNGER, Physikal. Z. **27**, 556. 1926. [4]) H. SACK, Ergebn. d. exakt. Naturw. 8, 387. 1929. [5]) H. A. STUART, Z. Physik **51**, 490. 1928. [6]) Mitgeteilt von P. DEBYE im Nachtrag zur Tabelle „Elektrische Momente". Januar 1930.

untersuchten Äthyläthers aus der Temperaturabhängigkeit der Molpolarisation in Benzollösung bestimmt (Fig. 12).

t	ε	ϱ	$\overline{P}$	$\gamma_1 P_1$	P_2
7·4	2·3782	0·8868	27·657	25·616	57·88
7·4	2·3782	0·8868	27·657	25·616	57·88
18·9	2·3499	0·8734	27·680	25·659	57·07
18·9	2·3499	0·8734	27·680	25·659	57·07
33·5	2·3149	0·8577	27·679	25·714	55·73
33·2	2·3149	0·8580	27·670	25·713	55·80
44·7	2·2870	0·8457	27·655	25·755	54·23
44·6	2·2873	0·8458	27·657	25·755	54·31

$\gamma_1 = 0{\cdot}96473 \qquad \gamma_2 = 0{\cdot}035261$

$\mu = 1{\cdot}15 \pm 0{\cdot}02 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.

Bei Berücksichtigung des Benzolanstiegs wurde der angegebene Wert erhalten, während STUART bzw. SÄNGER und STEIGER

$\mu = 1{\cdot}14 \pm 0{\cdot}01 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.

angeben.

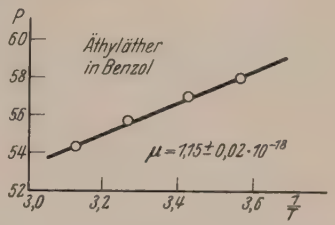

Fig. 12.

Diese beiden Werte stimmen so ausgezeichnet miteinander überein, dass an der Richtigkeit des Faktors für Lösungen kein Zweifel ist[1])[2]).

Um zu ermitteln, welcher Anteil der Polarisation für den Anstieg mit der Temperatur verantwortlich zu machen ist, wurde die Temperaturabhängigkeit der Molrefraktion ermittelt. Das Ergebnis veranschaulicht Fig. 11. Die Molrefraktion zeigt einen der Molpolarisation praktisch parallelen Anstieg mit der Temperatur[3]).

Daher ist der beobachtete Anstieg auf eine Temperaturabhängigkeit der Deformierungspolarisation zurückzuführen. Man muss als annehmen, dass die durch die Temperaturerhöhung stärker angeregten innermolekularen Schwingungen das gesamte Molekül auflockern, und so die Ladungen (Valenzelektronen) leichter beweglich werden, was im Hinblick auf die starke Steigerung der Reaktionsfähigkeit vieler

[1]) Bei Assoziation ist seine Gültigkeit selbstverständlich weiterhin fraglich.

[2]) Die Gültigkeit des Faktors $\frac{4\pi}{3}$ deutet auf Grund seiner Ableitung auf Solvatationsfreiheit.

[3]) Den Anstieg der Molrefraktion zeigen alle in den LANDOLT-BÖRNSTEINschen Tabellen angegebenen Zahlen, wo nur von ein und demselben Autor bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde. Vgl. auch ROTH-EISENLOHR, Refraktometrisches Hilfsbuch, S. 78.

Moleküle mit der Temperatur usw. nicht verwunderlich erscheint und auch bandenspektroskopisch bestätigt wird[1]).

Um eine weitere Prüfung der Versuchsanordnung auf systematische Fehler vorzunehmen, wurde das Moment des Chlorbenzols in Benzol bestimmt.

t	ε	ϱ	$\overline{P}$	$\gamma_1 P_1$	P_2
5·9	2·4154	0·9006	28·111	25·836	85·01
19·9	2·3787	0·8854	28·083	25·889	81·98
33·3	2·3457	0·8712	28·071	25·940	79·63
52·9	2·2984	0·8502	28·058	26·014	76·38

$\gamma_1 = 0{\cdot}97324$ $\gamma_2 = 0{\cdot}026762.$

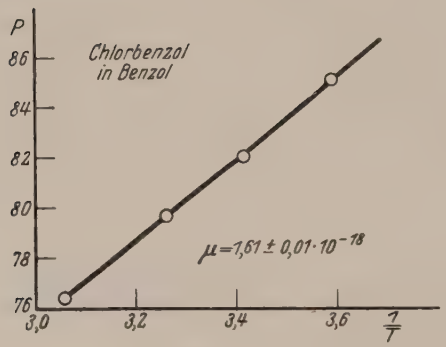

Fig. 13.

Das Ergebnis ist, wie auch Fig. 13 zeigt:

$\mu = 1{\cdot}61 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.

Bisher wurde für das Moment des Chlorbenzols gefunden:

Autor	μ
Williams[2])	1·53
Højendahl[3]) . . .	1·64
Smyth[4])	1·61
„	1·56
„	1·52

Es wurden nun Stoffe mit frei drehbaren Gruppen untersucht, da bei ihnen möglicherweise eine Abweichung von der linearen Funktion zwischen P und $\frac{1}{T}$ zu erwarten war.

Von O. Werner[5]) war gefunden worden, dass die Molpolarisation von Hydrochinondiäthyläther nicht nach der Debyeschen Gleichung mit der Temperatur absinkt, sondern im Gegenteil folgenden Anstieg zeigt:

---

[1]) Formal könnte der Anstieg von P mit T durch anharmonische Bindung der Elektronen erklärt werden, wie es Boguslawski (Physikal. Z. **15**, 283. 1914) tat, nur müsste in seiner Ableitung das anharmonische Glied mit dem umgekehrten Vorzeichen versehen werden. Jedoch hat seine Annahme, dass die Elektronen Temperaturschwingungen ausführen, wenig Wahrscheinlichkeit. [2]) Williams, Physikal. Z. **29**, 174. 1928. [3]) Højendahl, Studies of Dipole-Moments. Kopenhagen 1928. [4]) Smyth, loc. cit. [5]) O. Werner, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 393. 1929.

t Celsius	P	μ
20	112	1·72
40	122	1·92
60	124	2·00

Da sich nun theoretisch gezeigt hatte, dass bei den Hydrochinonäthern bei Zimmertemperatur die Rotation voll erregt sein sollte, erschien dieser Befund befremdlich, zumal WERNER eine temperaturkonstante Polarisation für Benzol findet. Die Nachprüfung der WERNERschen Ergebnisse ist in der folgenden Tabelle und in Fig. 14 angegeben. Da Hydrochinondimethyläther merkliche Assoziation zeigt, wurde bei drei Konzentrationen gemessen und auf unendliche Verdünnung extrapoliert. Der Äther war mir von Dr. A. WEISSBERGER, Leipzig, überlassen worden, wofür ich ihm auch hier noch einmal herzlichst danken möchte. Der Schmelzpunkt des Äthers betrug 57° bis 58°.

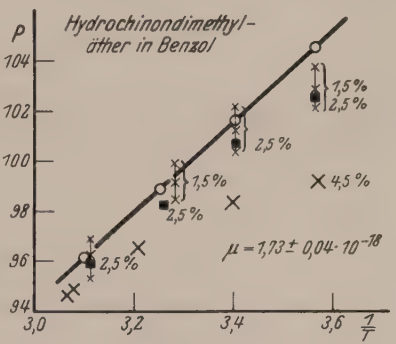

Fig. 14.

	t	ε	$\frac{1}{\varrho}$	$\overline{P}$	$\gamma_1 P_1$	P_2
Lösung I						
$\gamma_1 = 0{\cdot}95485$	5·7	2·5113	1·1022	29·818	25·346	99·10
$\gamma_2 = 0{\cdot}04515$	21·4	2·4697	1·1239	29·846	25·405	98·36
	38·1	2·4253	1·1473	29·844	25·487	96·50
	51·6	2·3887	1·1660	29·798	25·517	94·82
	52·2	2·3867	1·1669	29·791	25·519	94·62
Lösung II						
$\gamma_1 = 0{\cdot}97401$	7·3	2·4289	1·1102	28·515	25·850	102·6
$\gamma_2 = 0{\cdot}02598$	20·3	2·3969	1·1283	28·537	25·920	100·7
	33·9	2·3624	1·1470	28·517	25·963	98·3
	48·4	2·3268	1·1685	28·526	26·024	96·3
Lösung III						
$\gamma_1 = 0{\cdot}98373$	5·9	2·3868	1·1116	27·770	26·096	102·9
$\gamma_2 = 0{\cdot}01627$	20·6	2·3538	1·1325	27·829	26·179	101·4
	33·7	2·3223	1·1514	27·838	26·657	99·2
	48·3	2·2890	1·1726	27·850	26·283	96·2

Aus Fig. 14 ersieht man, dass die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Werte innerhalb der Messfehlergrenze die normale

lineare Funktion zwischen P und $\frac{1}{T}$ erfüllen[1]). Aus der Neigung dieser Geraden ergibt sich ein Moment

$$\mu = 1{\cdot}73 \pm 0{\cdot}04 \cdot 10^{-18} \text{ elektrostat. Einh.,}$$

während Weissberger und Sängewald (loc. cit.) in sehr sorgfältigen Messungen unter Benutzung der Molrefraktion den Wert

$$\mu = 1{\cdot}8_1 \cdot 10^{-18}$$

finden. Wenn man nach dem Vorschlag von K. L. Wolf[2]) 15% der Elektronenpolarisation noch als Atompolarisation in Anrechnung bringt, so erhält man aus den Daten von Weissberger und Sängewald das Moment

$$\mu = 1{\cdot}72 \cdot 10^{-18} \text{ elektrostat. Einh.}$$

in guter Übereinstimmung mit dem von mir ermittelten Wert.

Dann wurde Äthylenchlorid in Benzol gemessen.

t	ε	$\frac{1}{\varrho}$	$\overline{P}$	$\gamma_1 P_1$	P_2
5·9	2·6921	1·0872	31·207	24·584	89·60
20·5	2·6264	1·1080	31·004	24·637	86·13
34·6	2·5680	1·1282	30·824	24·688	83·01
51·1	2·5026	1·1519	30·596	24·747	79·13

$\gamma_1 = 0{\cdot}92609$ $\gamma_2 = 0{\cdot}07392.$

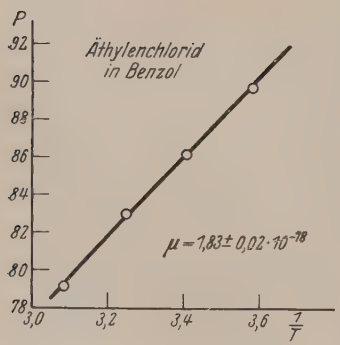

Fig. 15.

Auch hier ist, wie die Tabelle und besonders Fig. 15 zeigen, innerhalb der Messfehler keine Abweichung von der Debyeschen Geraden festzustellen.

Um nun ein grösseres Temperaturintervall untersuchen zu können, wurde im Anschluss an Smyth und seine Mitarbeiter (loc. cit.) in Hexanlösung von $-75°$ bis $+40°$ gemessen. Da nach der Angabe von Smyth Petroleumhexan sich dielektrisch reinstem Hexan praktisch

[1]) Die Polarisation der Lösung zeigt tatsächlich einen Anstieg mit der Temperatur, da der Anstieg der Benzolpolarisation bei verdünnten Lösungen den Abfall der Dipolsubstanz überwiegt. Der Wernersche Irrtum liegt möglicherweise in der Nichtberücksichtigung des Benzolanstiegs. [2]) K. L. Wolf, Physikal. Z. **31**, 227. 1930.

gleich verhält, wurde über Natrium getrocknetes Hexan aus Petroleum (Kahlbaum) verwendet, das bei 68·2° bis 68·5° destillierte und geruchlos war. Zur grössten Überraschung war der Absolutwert der Molpolarisation des Äthylenchlorids in Hexan bei Zimmertemperatur auf 63 cm^3 abgesunken. Es wurde daher seine Molpolarisation ausserdem noch in Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan bestimmt.

Molenbruch	Lösungsmittel	ε	$\frac{1}{\varrho}$	$\overline{P}$	$\gamma_1 P_1$	P_2
0	C_6H_{12}	2·0141	1·2923	27·457		
0·03577	C_6H_{12}	2·0916	1·2742	28·771	26·475	64
0	CCl_4	2·2305	0·6309	28·231		
0·04250	CCl_4	2·3386	0·6361	29·736	27·031	64

Die Messung geschah bei 26°.

Für Hexan ergab sich die in Fig. 16 dargestellte Temperaturabhängigkeit der Molpolarisation.

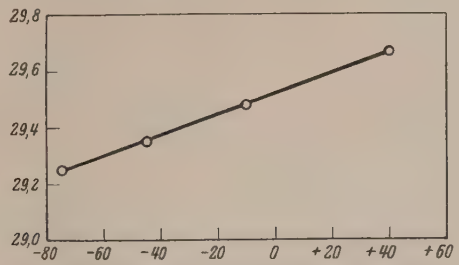

Fig. 16. Molpolarisation von Hexan.

Die Äthylenchloridlösungen in Hexan lieferten folgende Zahlenwerte:

t	ε	$\frac{1}{\varrho}$	$\overline{P}$	$\gamma_1 P_1$	P_2
— 71·0	2·0866	1·3116	30·131	28·589	69·3
— 70·7	2·0860	1·3119	30·124	28·589	69·0
— 45·2	2·0478	1·3512	30·218	28·714	67·3
— 44·9	2·0478	1·3516	30·226	28·716	67·9
— 10·9	1·9960	1·4072	30·304	28·821	66·4
41·2	1·9101	1·5062	30·289	28·951	60·2
40·9	1·9108	1·5057	30·298	28·951	60·3
	$\gamma_1 = 0{\cdot}97776$		$\gamma_2 = 0{\cdot}02224$		
— 72·8	2·0936	1·3073	30·180	28·540	69·5
— 45·9	2·0541	1·3482	30·291	28·687	68·0
— 13·5	2·0028	1·4010	30·329	28·779	65·7
38·8	2·9192	1·5000	30·405	28·979	60·4
	$\gamma_1 = 0{\cdot}97638$		$\gamma_2 = 0{\cdot}02362$.		

Aus Fig. 17 ersieht man sofort, dass hier bei den tiefsten gemessenen Temperaturen die Abweichungen von der DEBYEschen Geraden deutlich ausserhalb der Fehlergrenze liegen. Es ist also tatsächlich das Gesamtmoment des Moleküls temperaturabhängig[1]). Die auf unendlich hohe Temperaturen $\left(\frac{1}{T}=0\right)$ extrapolierte Kurve mündet, so

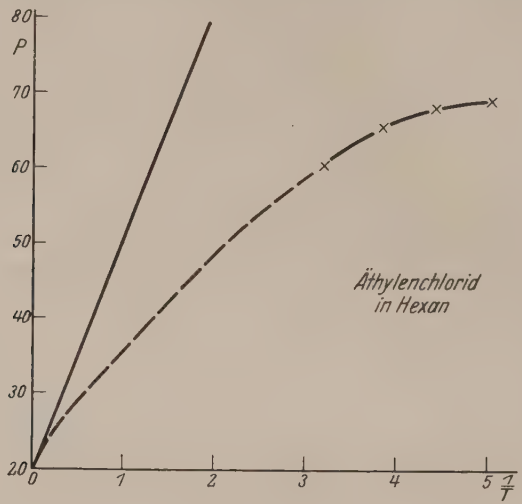

Fig. 17.

gut man es nur erwarten kann, bei dem optischen Wert der Polarisation ein, wo sie sich im letzten Stück der errechneten Grenzgeraden (oberer Grenzwert von $\mu = 2{\cdot}4$) asymptotisch nähert.

IV. Vergleich zwischen Rechnung und Experiment.

Die theoretischen Überlegungen hatten zu dem Ergebnis geführt, dass beim Vorhandensein von drehbaren Gruppen nur dann eine Behinderung der freien Drehbarkeit und damit eine Temperaturabhängigkeit des Gesamtmoments zu erwarten ist, wenn das gegenseitige Potential der sich drehenden Momente $^1/_{10}\,kT$ nicht übersteigt. Eine Abschätzung dieses innermolekularen Potentials zeigte, dass nur in wenigen Molekülen bei recht nahe stehenden Momenten, wie z. B. im

[1]) Die von der zweiten Näherung der quantenmechanischen Ableitung der Orientierungspolarisation geforderte Abweichung von der linearen Funktion zwischen P_0 und $\frac{1}{T}$ ist sehr viel kleiner als der beobachtete Effekt. (Vgl. P. DEBYE, Polare Molekeln, S. 172.)

Äthylenchlorid und in der *COOH*-Gruppe, dieser Wert überschritten wird.

Es war also zu erwarten, dass bis auf diese wenigen Fälle auch beim Vorhandensein drehbarer Gruppen ein bei Zimmertemperatur und darüber temperaturunabhängiges Gesamtmoment und damit lineare Abhängigkeit der Polarisation von der reziproken Temperatur resultieren sollte. Eine Abschätzung der höheren Näherungen, die die Abweichungen von dieser linearen Funktion enthalten, liess aber im Falle des Äthylenchlorids vermuten, dass dieselbe und damit die Temperaturabhängigkeit des Gesamtmoments sehr gering sein dürfte.

Diese Voraussagen sind durch die experimentellen Ergebnisse voll bestätigt worden. Hydrochinondimethyläther, als Beispiel eines Moleküls mit voll erregter Drehbarkeit, zeigt innerhalb der Fehlergrenze in Benzollösung von etwa 5° bis 50° ein temperaturunabhängiges Moment[1]), ebenso ist beim Äthylenchlorid in Benzol in diesem Temperaturintervall eine Veränderung des Moments ausserhalb der Fehlergrenze nicht zu ermitteln.

Wenn man jedoch das Moment von Äthylenchlorid in Hexanlösung von −75° bis 40° (von 200° bis 300° abs.) untersucht, so zeigt sich, dass es (unter Herleitung des Deformierungsanteils aus der Molrefraktion) von 1·26 auf $1{\cdot}42 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh., d. h. um etwa 10% ansteigt[2]), und dass das experimentell gefundene Moment viel kleiner ist, als der berechnete obere Grenzwert[3]).

Um nun die zahlenmässige Auswertung der höheren Näherungen für Äthylenchlorid mit der Erfahrung zu vergleichen, kann eigentlich nur auf die Untersuchung von Ghosh, Mahanti und Sen Gupta[4]) zurückgegriffen werden, die Äthylenchlorid im Gaszustand von

---

[1]) Es soll nicht verschwiegen werden, dass für die Hydrochinonäther sich rechnerisch überhaupt nur ein oberer Grenzwert von etwa $\mu = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-18}$ für voll erregte Drehbarkeit ergibt. [2]) Die Untersuchung der Hydrochinonäther bis zu so tiefen Temperaturen scheitert an der stark zunehmenden Assoziation, die eine saubere Messung der Temperaturabhängigkeit der Polarisation unmöglich macht. Ebenso scheiterte der Versuch, Äthylenbromid bei diesen Temperaturen zu untersuchen, da schon bei −40° seine Löslichkeit in Hexan zu gering wird. [3]) Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Befund von P. Debye (Physikal. Z. **31**, 142. 1930), der aus den Röntgeninterferenzen von Äthylenchloriddampf folgerte, dass sich das Molekül weitgehendst in der Lage des Energieminimums (der trans-Lage) befindet und eine Erhöhung der Temperatur keine wesentliche Veränderung des Röntgenbildes bewirkt. [4]) Ghosh, Mahanti und Sen Gupta, Z. Physik **54**, 711. 1929.

305° bis 392° abs. $\left(\frac{1}{T} = 2{\cdot}56 \text{ bis } 3{\cdot}28 \cdot 10^{-18}\right)$ untersucht haben. Eine deutliche Abweichung von der DEBYEschen Geraden ist innerhalb der Messfehler ($\pm 1{\cdot}5\,\%$) nicht festzustellen, jedoch finden sie ein gegen den oberen Grenzwert von 2·4 beträchtlich verkleinertes Moment von $1{\cdot}56 \cdot 10^{-18}$.

Wenn man nun die theoretischen Überlegungen auf den Zustand der verdünnten Lösung übertragen will, so bleiben die Komponentenberechnungen der Einzelmomente in Feldrichtung voll erhalten, da sie rein geometrischer Natur sind und die Struktur eines Moleküls in Lösungen nicht merkbar verändert zu werden pflegt. Damit behält auch die erste Näherung, die den Grenzwert der voll erregten Rotation liefert, ihre Gültigkeit.

Anders steht die Frage des gegenseitigen Potentials der sich drehenden Momente. Das Molekül mit den drehbaren Gruppen ist nun von den Molekülen des Lösungsmittels umgeben, die zum mindesten VAN DER WAALSsche Kräfte darauf ausüben [vgl. dazu A. EUCKEN und F. BRESLER[1])], die ja auch elektrischer Natur sind. Die Annahme, dass in allererster Näherung die DK des Lösungsmittels in das gegenseitige Potential eingeht, hat wenig Wahrscheinlichkeit, da es sich um innermolekulare Kräfte des gelösten Stoffes handelt. Tatsächlich ist auch zwischen der DK des Lösungsmittels und der darin ermittelten Polarisation, die die Freiheit der Rotation enthält, kein Zusammenhang.

	Lösungsmittel	ε	P (Äthylenchlorid)
	Vakuum	1·00	65
1	Cyclohexan	2·01	64
2	Hexan	1·91	63
3	Tetrachlorkohlenstoff .	2·23	64
4	Benzol	2·27	85

Vielmehr lässt sich feststellen, dass die in den ersten drei Lösungsmitteln bestimmte Polarisation innerhalb der üblichen Streuung mit dem aus den Gasmessungen von GHOSH umgerechneten Wert übereinstimmt, während Benzol völlig aus der Reihe fällt.

Man wird daher zu dem Schluss geführt, dass in den ersten drei Lösungsmitteln das innermolekulare Potential und die Drehung un-

[1]) A. EUCKEN und F. BRESLER, Z. physikal. Ch. **134**, 230. 1928.

beeinflusst bleiben, dass man in diesen Fällen von einer Art idealer Lösung sprechen könnte[1]). Bei der Benzollösung muss man jedoch annehmen, dass durch das Kraftfeld der Benzolmoleküle das innermolekulare Potential irgendwie geschwächt und auf diese Weise die Rotation stärker erregt wird[2]).

Selbst wenn irgendwelche Beeinflussung des Potentials der Momente durch das Lösungsmittel vorhanden ist, bleibt natürlich der qualitative Verlauf der Kurve in Fig. 4 erhalten, nur ihre spezielle Lage wird verschoben werden.

Es ist daher in Fig. 18 die theoretische Kurve für die Polarisation von Äthylenchlorid noch einmal ausgezogen eingetragen, während

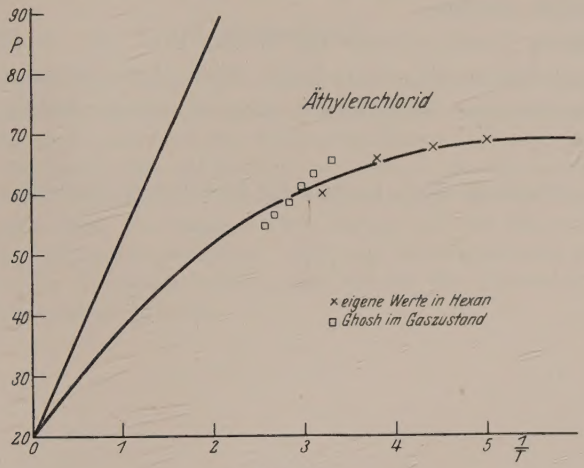

Fig. 18.

die von Ghosh im Gaszustand und die von mir in Hexanlösung erhaltenen Werte zum Vergleich dazu gezeichnet sind. Für die primitiven Annahmen, die der Berechnung zugrunde liegen, ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung als recht gut zu bezeichnen, wenn auch nicht geleugnet werden soll, dass die Werte von

[1]) Bei diesen Lösungen sollten alle innermolekularen Schwingungen ungestört bleiben, was für die spezifischen Wärmen dieser Lösung auf recht weitgehende Gültigkeit der Additivitätsregel schliessen lässt, ebenso sollte die Mischungswärme Null sein. [2]) Der gegen den Gaszustand etwas zu kleine Wert aus der Hexanlösung deutet möglicherweise auf eine Behinderung der Drehung durch die Lösungsmittelmoleküle, die man sich so vorstellen könnte, dass die *Cl*-Atome die trans-Lage vorziehen, weil sie in dieser näher an die polarisierbaren Lösungsmittelmoleküle heran können.

Ghosh an die eigenen Werte nicht besonders gut anschliessen. Jedoch muss man berücksichtigen, dass die Ghoshschen Werte einen etwas zu kleinen Deformierungsanteil liefern, andererseits ist der Vergleich von Lösung und Gaszustand aus den erwähnten Gründen nicht ganz unbedenklich. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Rechnung den Temperaturverlauf der Polarisation und besonders die Verminderung des Gesamtmoments in erster Näherung auch zahlenmässig richtig wiedergibt.

Zum Schluss möchte ich nochmals Herrn Dipl.-Ing. H. Seekamp für seine vielen wertvollen Ratschläge und seine stete Hilfsbereitschaft ausserordentlich danken.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. A. Eucken, der den Fortgang dieser Arbeit in jeder Weise förderte und mir durch häufige Diskussionen Gelegenheit gab, die behandelten Fragen zu klären.

Breslau, Physikal.-chem. Institut der Technischen Hochschule.

Lebenslauf.

Ich, Lothar Meyer, wurde am 13. Juli 1906 als Sohn des Redakteurs und Leiters der Agentur Breslau des Wolffschen Telegraphenbüros zu Breslau geboren. Von Ostern 1912 an besuchte ich das Reform-Realgymnasium zum Heiligen Geist in Breslau, wo ich Ostern 1924 die Reifeprüfung bestand. Im Sommersemester 1924 wurde ich bei der Technischen Hochschule Breslau in der Fakultät für Stoffwirtschaft immatrikuliert. Im Sommer 1926 bestand ich das Diplom-Vorexamen, Ostern 1929 die Diplom-Hauptprüfung. Seit dem Sommersemester 1927 bin ich als Hilfsassistent im Physikalisch-chemischen Institut der Hochschule (Dir. Prof. Dr. A. Eucken) beschäftigt gewesen.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.